Zur Kenntniss
der
Benzaldehydmonosulfosäure.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

Emil Kafka
aus
Mährisch Ostrau in Oesterreich.

1891

BERLIN.
Buchdruckerei von Gustav Schade (Otto Francke)
Linienstrasse 158.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Dem Andenken seiner Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553607_0072

Einleitung.

In der organischen Chemie kennt man eine grosse Zahl von Verbindungsklassen, deren Vertreter häufig bei der Spaltung von gewissen organischen Substanzen erhalten werden.

Eine der wichtigsten derselben sind die aromatischen Aldehyde, die seit Wöhler's[1]) Untersuchung des Amygdalins vielfach aus Glycosiden und Alkaloïden gewonnen worden sind. So entsteht z. B. der Salicylaldehyd aus dem Salicin[2]), das Vanillin aus dem Coniferin[3]) u. s. w.

Ein solches Aldehyd entsteht allgemein, wenn aromatische Verbindungen mit ungesättigten Seitenketten der Oxydation unterworfen werden, indem das Molekül an der doppelten Bindung gespalten wird.

Auch auf synthetischem Wege sind diese Aldehyde vielfach erhalten worden.

Sie entstehen, ähnlich wie die Aldehyde der Fettreihe bei der Oxydation der entsprechenden Alko-

[1]) Annalen der Chemie 22. 1.

[2]) Annalen der Chemie 30. 153.

[3]) Tiemann, Haarmann, Ber. d. chem. Ges. 7. 663.

hole, bei der Zerlegung der Dichloride mit Wasser, der Reduktion von Säuren[4]), ferner bei der trockenen Destillation der entsprechenden Calciumsalze mit Calciumformiat.

Ausser diesen genannten Synthesen giebt es noch zwei eigenthümliche Darstellungsmethoden für Aldehyde.

Die eine geht von den Monohalogensubstitutionsprodukten alkylirter Benzole aus, die in der Seitenkette substituirt sind.

Dieselben werden durch Kochen mit Bleinitrat[5]) in Aldehyd übergeführt. Für den Benzaldehyd verläuft der Vorgang nach folgender Gleichung:

$$\begin{array}{l} C_6H_5 - CH_2Cl \qquad\qquad NO_3 \quad HOH \\ \qquad\qquad\qquad + Pb \qquad\quad + \\ C_6H_5 - CH_2Cl \qquad\qquad NO_3 \quad HOH \end{array}$$

$$= Pb\,Cl_2 + 2\,NO_3H + 2\,C_6H_5CH_2OH.$$

Der dabei entstandene Benzylalkohol wird durch die Salpetersäure in Aldehyd verwandelt.

Das zweite, von Étard[6]) angegebene Verfahren, beruht auf die Einwirkung von Chromylchlorid auf alkylirte Benzole. Dabei entstehen zunächst Benzylidenchlorochromsäuren, welche mit Wasser behandelt, in Chromsäure, Chromchlorid, Chromoxyd und Al-

---

[4]) Nach Kolbe durch Reduktion von Benzoesäure mit Natriumamalgam in schwach saurer Lösung. Annalen der Chemie 118, 122.

[5]) Grimaux Lauth, Bulletin de la société chimique 7, 106.

[6]) Étard, Ann. de chimie et de physique 22, 225.

dehyd zerfallen; für den Benzaldehyd verläuft der Reaktionsprocess wie folgt:

$$C_6 H_5 CH_3 + 2 Cr O_2 Cl_2 = C_6 H_5 CH (O Cr Cl_2 OH)_2,$$

$$3 C_6 H_5 CH (O Cr Cl_2 OH)_2 + 3 H_2O = 3 C_6 H_5 COH + Cr_2 Cl_6 + Cr_2 (OH)_6 + 2 Cr O_3.$$

Der wichtigste Repräsentant der aromatischen Aldehyde ist der Benzaldehyd und sei es gestattet, da vorliegende Arbeit von den Derivaten desselben handelt, sich mit ihm etwas eingehender zu beschäftigen.

Der Benzaldehyd, auch Bittermandelöl genannt, wurde früher aus amygdalinhaltigen Pflanzen, z. B. aus Kirschlorbeerblättern, Pfirsichkernen und besonders aus bitteren Mandeln gewonnen.

Das in diesen Pflanzen vorkommende Amygdalin: $C_{20} H_{27} NO_{11}$ wird bei Gegenwart von Wasser und mit Hilfe eines in diesen Pflanzen sich vorfindenden Fermentes, Emulsin genannt, vergohren. Dabei zerfällt dasselbe in Bittermandelöl, Blausäure und Zucker:

$$C_{20} H_{27} NO_{11} + 2 H_2O = C_6 H_5 CHO + CNH + 2 C_6 H_{12} O_6.$$

Ausser den schon im Anfange angegebenen Synthesen für Aldehyde, bildet sich der Benzaldehyd noch auf mannigfaltige Weise, die hier näher zu besprechen, zu weit führen würde.

Der heute technisch in grossen Mengen dargestellte Benzaldehyd wird aus dem Toluol resp. aus dem Benzylchlorid nach folgendem Verfahren gewonnen.

Gleiche Gewichtstheile Benzylchlorid und Salpeter werden mit $1^1/_2$ Theilen Bleinitrat und 10 Theilen Wasser mehrere Stunden gekocht.

Diese Operation geschieht im Kohlensäurestrom. Nach beendigter Reaktion wird das Produkt zur Hälfte abdestillirt und das überdestillirte, auf Wasser schwimmende Oel, abgehoben. Dasselbe besteht wesentlich aus Benzaldehyd, wird jedoch zur Entfernung etwaiger Nebenprodukte mit saurem schwefligsaurem Natron behandelt und die entstandene Krystallmasse mit Säure oder Soda zersetzt.

Dieses Verfahren ist mehrfach modificirt worden, von E. Jacobsen[7]), von J. F. Esspenschied[8]) etc.

H. Schmidt[9]) erhält Benzaldehyd durch Einwirkung von in Wasser fein vertheiltem Mangandioxyd auf ein Gemenge von 2 Theilen Benzylchlorid und 1 Theil Benzalchlorid. Der chemische Process soll sich ziemlich glatt nach folgender Gleichung vollziehen:

$$2\,C_6H_5CH_2Cl + C_6H_5CHCl_2 + MnO_2 = 3\,C_6H_5COH + 2\,MnCl_2 + H_2O.$$

Der Benzaldehyd des Handels ist zumeist ziemlich

---

[7]) Deutsches Reichspatent No. 11494.

[8]) Deutsches Reichspatent No. 47187.

[9]) Deutsches Reichspatent No. 20909.

rein. Doch enthält er oft gechlorte Benzaldehyde resp. gechlorte Benzoesäuren, bisweilen auch etwas Nitrobenzol, fast immer jedoch Benzoesäure.

Bei der Prüfung auf seine Reinheit ist der Siedepunkt, welcher im Kohlensäurestrom genommen werden muss, und das specifische Gewicht ausschlaggebend. Das reine Produkt bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche bei 179,1° siedet und bei 15° das specifische Gewicht 1,053 besitzt.

Die aromatischen Aldehyde, sowie auch der vorliegende wichtigste Repräsentant derselben, sind sehr geeignete Ausgangssubstanzen für die Synthese complicirterer chemischer Verbindungen.

Indem ich die bekannten V. Meyer'schen und E. Fischer'schen Reaktionen mit Hydroxylamin[10]) und Phenylhydrazin[11]) hier nur kurz erwähne, seien vorläufig einige complicirtere Reaktionen angegeben.

Nach Perkin[12]) gewinnt man durch Condensation von Benzaldehyd mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat die Zimmtsäure:

$$C_6H_5COH + (C_2H_3O)_2O + CH_3CO_2Na$$
$$= C_6H_5CH : CHCO_2Na + 2\,CH_3CO_2H.$$

Durch Condensation des Benzaldehyds mit Aceton[13]):

---

[10]) Ber. d. chem. Ges. 15. 2778.

[11]) Ber. d. chem. Ges. 17. 572.

[12]) Ber. d. chem. Ges. 10. 68.

[13]) Claisen Ponder, Ann. d. Chem. 223. 19.

$$C_6H_5COH + CH_3CO\,CH_3$$
$$= C_6H_5CH : CH\,CO\,CH_3 + H_2O$$

entsteht das Methylketon der Zimmtsäure.

Wird mit Acetaldehyd[14]) condensirt, so resultirt der Aldehyd der Zimmtsäure:

$$C_6H_5COH + CH_3COH$$
$$= C_6H_5CH : CH\,COH + H_2O.$$

Die Condensation aromatischer Aldehyde und Malonsäure[15]) liefert ungesättigte, zweibasische Säuren, wie z. B.:

$$C_6H_5COH + CH_2(COOH)_2$$
$$= C_6H_5CH : C(COOH)_2 + H_2O.$$

Durch Anlagerung von Blausäure[16]) und Verseifung der entstandenen Cyanide entstehen Oxysäuren:

$$C_6H_5COH + HCN = C_6H_5C\begin{cases}H\\OH\\CN,\end{cases}$$

$$C_6H_5C\begin{cases}H\\OH\\CN\end{cases} + 2\,H_2O = C_6H_5C\begin{cases}H\\OH\\COOH.\end{cases} + NH_3$$

Polymere Formen der aromatischen Aldehyde, welche dem Paracetaldehyd oder dem Metacetaldehyd

---

[14]) Peine, Ber. d. chem. Ges. 17. 2117.

[15]) Claisen, Ber. d. chem. Ges. 14. 348.

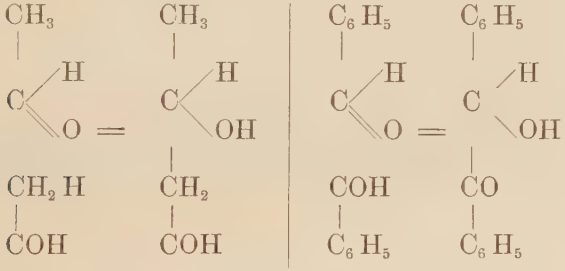
[16]) Wallach, Ann. d. Chem. 193. 38.

entsprechen, sind nicht bekannt. Dagegen erfährt z. B. der Benzaldehyd beim Erwärmen mit einer alkoholischen Cyankaliumlösung eine eigenthümliche Polymerisation, bei der Benzoïn[17]):

$$\begin{array}{l} CH\,(OH) - C_6H_5 \\ | \\ CO - C_6H_5 \end{array}$$

entsteht.

Der Vorgang hat einige Aehnlichkeit mit der Bildung von Oxybuttersäurealdehyd aus Acetaldehyd, indem auch hier 1 Molekül des Aldehyds in zwei einwerthigen Bruchstücken an ein zweites Aldehydmolekül sich anlagert, jedoch in anderer Weise:



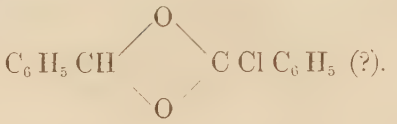
Eine wichtige, von Cannizzaro[18]) gefundene Reaktion, bildet die Spaltung des Benzaldehyds mit wässerigem oder alkoholischem Kali:

$$\begin{array}{l} C_6H_5\,COH \\ C_6H_5\,COH \end{array} \quad \begin{array}{l} OK \\ + \\ H \end{array} \quad = C_6H_5\,COOK + C_6H_5\,CH_2\,OH.$$

[17]) Ann. d. Chemie 3. 276; 34. 186.

[18]) Ann. d. Chemie 88. 129.

Trockenes Chlor soll eine Verbindung, Chlorbenzylbenzoat[19]), von folgender Formel liefern:



Wird jedoch bei Gegenwart von wasserentziehenden Mitteln chlorirt, so entsteht Chlorbenzaldehyd.

Phosphorpentachlorid reagirt unter Bildung von Benzalchlorid, ebenso wirken Chlorkohlenoxyd[20]) und Succinylchlorid[21]):

$$C_6H_5COH + COCl_2 = C_6H_5CHCl_2 + CO_2,$$

$$C_6H_5COH + C_4H_4OCl_2 = C_6H_5CHCl_2 + C_4H_4O_3.$$

Aehnlich wie Chlor wirkt Brom.

Salpetersäure nitrirt und es entsteht dabei hauptsächlich m-Nitrobenzaldehyd neben o-Nitrobenzaldehyd.

Nach Berthelot[22]) kann man auch Toluol aus Benzaldehyd erhalten, wenn man ihn mit Jodwasserstoffsäure auf 275° erhitzt.

Benzaldehyd, β-Naphtol und etwas Mineralsäure condensiren sich nach Claisen[23]) zu einer Verbindung:

---

[19]) Laurent Gerhardt, Journ. f. prakt. Chem. 1850. 489.

[20]) Kempf, Journ. f. prakt. Chem. 1. 412.

[21]) Rembold, Ann. d. Chemie 138, 189.

[22]) Journ. f. prakt. Chemie 1867. 346.

[23]) Ann. d. Chem. 237. 265.

$C_{68} H_{46} O_3$, die beim weiteren Erwärmen mit Schwefelsäure in Melinoïntrisulfosäure: $C_{34} H_{17} O_3 (SO_3 H)_3$ übergeht.

Sehr wichtig sind die Condensationsprodukte des Benzaldehyds mit Anilinen und Phenolen.

Benzaldehyd mit Anilin kurze Zeit erwärmt, das Produkt der Destillation unterworfen und aus Ligroin umkrystallisirt, führt zu einer schönen, in weissen Blättchen krystallisirenden, bei 54° schmelzenden Substanz, dem Benzylidenanilin[24]):

$$C_6 H_5 CHO + H_2 NC_6 H_5$$
$$= C_6 H_5 CH : NC_6 H_5 + H_2 O.$$

Wird jedoch dieses Gemisch mit wasserentziehenden Mitteln längere Zeit auf ungefähr 100° erhitzt, so verbindet sich 1 Molekül Benzaldehyd mit 2 Molekülen Anilin, wobei der Aldehydsauerstoff je einen Wasserstoff aus dem Kern an sich reisst:

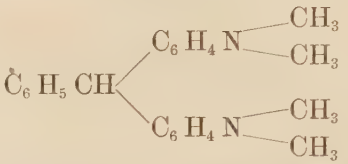
$$C_6 H_5 COH + \begin{matrix} C_6 H_5 NH_2 \\ C_6 H_5 NH_2 \end{matrix}$$
$$= C_6 H_5 CH \begin{matrix} \diagup C_6 H_4 NH_2 \\ \diagdown C_6 H_4 NH_2 \end{matrix} + H_2 O$$

(Diamidotriphenylmethan).

Das dabei entstehende Diamidotriphenylmethan ist die Stammsubstanz für die ganzen Malachitgrünfarb-

[24]) Michaelis, Ber. d. chem. Ges. 24. 750 Anm.

stoffe, denn durch Methylirung desselben erhält man das Leukomalachitgrün



(Tetramethyldiamidotriphenylmethan).

welches durch Oxydation zur Farbblase führt.

Dieser heute im Grossen dargestellte grüne Farbstoff wird jedoch in der Technik nicht aus Benzaldehyd und Anilin gewonnen, sondern man benutzt statt Anilin gleich das Dimethylderivat desselben.

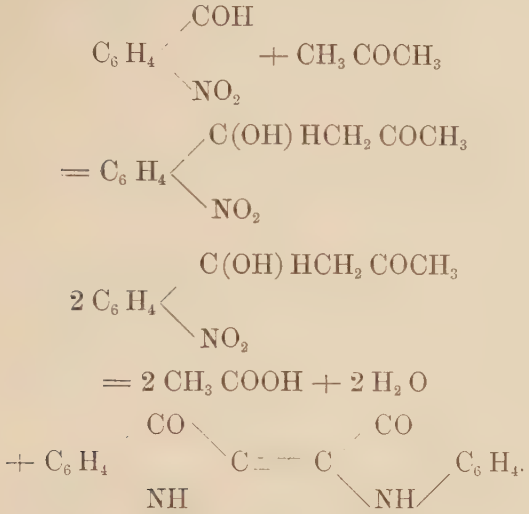
Verwendet man bei analogem Verfahren statt des Benzaldehyds p-Nitrobenzaldehyd und reducirt nach erfolgter Condensation die Nitrogruppe, so erhält man die Leukostufen der Rosanilinfarbstoffe.

Eine andere früher wichtige Klasse von Farbstoffen, die Aurine und Rosolsäuren, werden durch Condensation des Benzaldehyds mit Phenolen gewonnen.

Ein Derivat des Benzaldehyds, der o-Nitrobenzaldehyd, am besten zu erhalten durch Oxydation der o-Nitrozimmtsäure, hat Baeyer[25]) zur Synthese des künstlichen Indigos benutzt. Mit Aceton und etwas Natronlauge condensirt sich der o-Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrophenyl-milchsäuremethylketon, welches durch Abspaltung von Wasser, Essigsäure und eine bisher

[25]) Ber. d. chem. Ges. 15. 2860.

noch nicht völlig aufgeklärte Umlagerung in Indigblau übergeht:



Experimenteller Theil.

Unter den in der Einleitung angeführten Verbindungen, sowie unter den zahlreichen Abkömmlingen des Benzaldehyds, befinden sich oft im Wasser schwer lösliche Verbindungen z. B. Bittermandelölgrün, Indigo und andere, an deren Stelle leichter lösliche Körper erwünscht wären.

Diese liessen sich aber erwarten — für das Grün ist ein solcher sogar schon bekannt — wenn man, statt von Benzaldehyd, von der Benzaldehydsulfosäure[1]) ausging.

Aus diesem Grunde erschien eine weitere Untersuchung, der bisher noch auffallend wenig charakterisirten Sulfosäure, wünschenswerth.

Die für nachfolgende Untersuchungen angewandte Ausgangssubstanz wurde wie folgt gewonnen.

Benzaldehydmonosulfosäure.

In zwei Moleküle rauchende Schwefelsäure von mindestens 23 Procent Schwefelsäureanhydridgehalt

[1]) Wallach-Wüsten, Ber. d. chem. Ges. 16. 150.

wird unter Schütteln und fortwährender Kühlung ein Molekül Benzaldehyd einfliessen gelassen.

Die Flüssigkeit erwärmt sich sehr stark — es ist dabei zu beachten, dass die Temperatur 50° nicht übersteigt — wird zuerst licht, später dunkelgelb, dann braun, zuletzt grünschwarz und dickflüssig.

Wenn aller Benzaldehyd zugegeben, wird die Reaktionsmasse ungefähr eine Stunde sich selbst überlassen.

Eine kleine Probe in viel kaltes Wasser geschüttet, darf keine Oeltröpfchen geben und keinen Benzaldehydgeruch mehr zeigen. Sind diese Bedingungen nicht erfüllt, so muss, um die Sulfurirung zu Ende zu führen, das Gemisch noch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt werden. Das Produkt wird langsam in viel Wasser gegossen, die Lösung mit aufgeschlämmten kohlensauerem Baryt vollständig neutralisirt und zur Entfernung der noch vorhandenen Kohlensäure kurze Zeit aufgekocht. Die vom kohlensaueren Baryt durch Koliren und Filtriren befreite Flüssigkeit, wird bis zur Syrupconsistenz eingedampft und das erhaltene, bereits untersuchte, Bariumsalz mit verdünntem Alkohol von der Mutterlauge befreit.

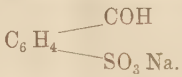
Aus einem Theil des Salzes wurde die freie Säure dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden ungefähr 20 Gramm desselben in 200 ccm Wasser zur Lösung gebracht, die Flüssigkeit zum Sieden erhitzt, mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und das vom Baryt

befreite Filtrat auf dem Wasserbade so stark als möglich eingeengt.

Der erhaltene Syrup wird über Chlorcalcium oder Schwefelsäure im Vacuum mehrere Stunden getrocknet, wobei derselbe zu schönen grossen Krystallnadeln, welche jedoch an der Luft sofort wieder zerfliessen, erstarrt.

Benzaldehydmonosulfosaures Natrium.



Zu einer beliebig grossen Menge, des in Wasser gelösten Bariumsalzes der Sulfosäure wird unter Erwärmen verdünnte Natriumcarbonatlösung bis zur genau neutralen Reaktion zugegeben. Nach dem Filtriren und Eindampfen, scheidet sich das Natriumsalz in kleinen sandähnlich aussehenden schwach gelb gefärbten Krystallwarzen aus, welche aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Das reine Salz bildet schneeweiss gefärbte, kugelige, wasserfreie Krystallwarzen, die im Wasser und verdünntem Alkohol leicht löslich, in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich sind.

Die Analyse des bisher noch nicht charakterisirten Natriumsalzes ergab folgende Zahlen:

0,4605 Gramm Substanz, getrocknet bei 130°, gaben mit Schwefelsäure abgeraucht: 0,1557 Gramm Na_2SO_4.

0,2118 Gramm Substanz, getrocknet bei 130°, gaben: 0,3160 Gramm CO_2 und 0,0574 Gramm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_5 SO_4 Na$:
Na	10,95 %	11,05 %
C	40,65 -	40,38 -
H	2,97 -	2,40 -

Bei der Untersuchung über die in oben angegebener Weise gewonnene Benzaldehydsulfosäure, habe ich es mir zur Aufgabe gemacht, alle für den Aldehyd selbst typischen Reaktionen, auf die Säure auszudehnen. Dabei hat sich nun ergeben, dass im Allgemeinen die Säure sich ganz analog verhält wie der Aldehyd, aus dem sie gewonnen. Doch fanden sich auch mehrere charakteristische Unterschiede, die im Folgenden näher beschrieben sind, indem Reaktionen, die beim Aldehyd zu schönen Resultaten führen, bei der Säure vollständig versagen.

Ich habe mein durch die Untersuchung erhaltenes Material so geordnet, dass ich die dem Aldehyd analoge Reaktion zuerst anführe und daran das unterscheidende Verhalten anknüpfe.

Es wurden mit der Sulfosäure folgende für den Aldehyd analoge Reaktionen ausgeführt:

I. Die bekannten Victor Meyer'schen und Emil Fischer'schen Reaktionen mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

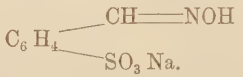
II. Condensation mit Mon- und Diaminen.

III. Condensation nach der Perkin'schen Synthese zur Sulfozimmtsäure.

IV. Die dem Benzaldehyd eigenthümliche Polymerisation mittels Cyankalium zu Benzildisulfosäure.

V. Eine der zum gewöhnlichen Malachitgrün führenden ähnlichen Condensation mit α-Naphtol, der Di-α-Naphtol-Benzilidensulfosäure.

Benzaldoximsulfosaures Natrium.



Ein Molekül benzaldehydsulfosaures Natron wird in wenig Wasser gelöst und hierzu allmählich $1^1/_2$ Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat unter Umrühren zugegeben, darauf unter Erwärmen verdünnte Sodalösung zugefügt und das Gemisch ungefähr 1 Stunde am Rückflusskühler im Sieden gehalten.

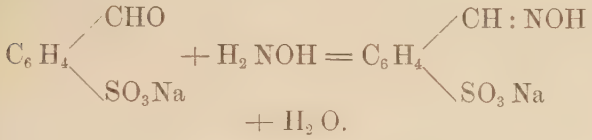
Wird die zuletzt filtrirte Flüssigkeit eingedampft, so scheidet sich das Oxim in weissen, glänzenden Blättchen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

Das Oxim ist sehr leicht löslich in Wasser, verdünntem Alkohol, Essigsäure, schwer löslich in absolutem Alkohol, unlöslich in Aether.

Eine Schmelzpunktbestimmung konnte ich weder bei dem Oxim, noch bei den nachfolgenden Verbindungen ausführen, da beim Erhitzen derselben,

durch die Anwesenheit der Sulfurylgruppe stets Zersetzung eintritt.

Die Condensation verläuft nach folgender Gleichung:

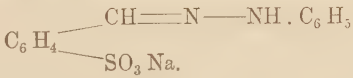


Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1971 Gramm lufttrockene Substanz gaben:
0,3110 Gramm CO_2 und
0,0658 Gramm H_2O
0,2181 Gramm lufttrockene Substanz gaben:
14 cm^3 N bei 28° und 742 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_7 H_6 N SO_4 Na$:
C	42,61 %	42,63 %
H	3,70 -	3,04 -
N	6,92 -	7,10 -

Natriumsalz des Benzylidensulfosäure-Hydrazon.



Die berechnete Menge Phenylhydrazin, in wenig verdünnter Essigsäure gelöst, wird in die kalte wässerige Lösung des Natriumsalzes der Sulfosäure langsam eingetragen.

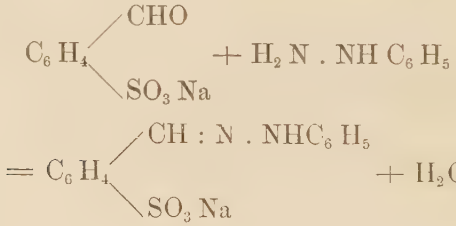
Nach kurzer Zeit entsteht schon in der Kälte ein gelber, flockiger, voluminöser Niederschlag.

Das Reaktionsgemisch, sammt Niederschlag, wird zur Beendigung der Condensation ungefähr 15 Min. am aufsteigenden Kühler gekocht, filtrirt und das klare Filtrat zur Auskrystallisation langsam erkalten gelassen.

Das Hydrazon erhält man so in schönen, schwach gelbgefärbten Nadeln, die von der anhaftenden Mutterlauge durch Absaugen befreit, erst mit verdünnter Essigsäure, dann mit verdünntem Alkohol, zuletzt mit kaltem Wasser ausgewaschen wurden.

Aus Wasser umkrystallisirt, bildet das Hydrazon vollkommen farblose, lange Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser mässig, in Alkohol und Essigsäure sehr leicht löslich sind.

Der Process vollzieht sich nach folgender Gleichung:



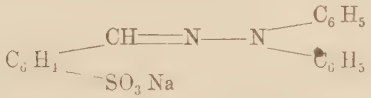
Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3441 Gramm bei 110° getrockneter Substanz gaben:
0,6591 Gramm CO_2 und
0,1332 Gramm H_2O,

0,2582 Gramm bei 110° getrockneter Substanz gaben:
21 cm^3 N bei 22° und 755⁵ Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{13}H_{11}N_2SO_3Na$:
C	52,28%	52,34%
H	4,30 -	3,69 -
N	9,20 -	9,39 -

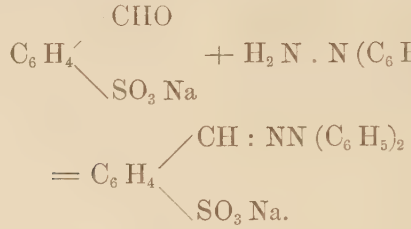
Natriumsalz des Benzilidensulfosäure-Diphenylhydrazon.



Eine wässerige Lösung von Diphenylhydrazinchlorhydrat, der man einige Tropfen Salzsäure zugefügt, wird in die kalte wässerige Lösung der berechneten Menge von Benzaldehydsulfosaurem Natron langsam einfliessen gelassen. Unter Erwärmen wird noch die nöthige Menge Natriumacetat zugefügt, das Gemisch auf dem Wasserbade gegen $1^1/_2$ Stunden erwärmt und zuletzt einige Minuten aufgekocht.

Die noch heisse, dunkelgrün aussehende Reaktionsflüssigkeit scheidet grosse Krystallblättchen ab; durch weiteres Abkühlen erstarrt die Lösung schliesslich zu einem schönen Krystallbrei, der durch Absaugen und Abpressen von der Mutterlauge befreit wurde.

Aus Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt ist, umkrystallisirt, bildet das Kondensationsprodukt schöne grosse, farblose, marienglasähnliche Blättchen, die starken Perlmutterglanz zeigen und in kaltem Wasser und Alkohol schwer, in heissem Wasser mässig löslich sind:



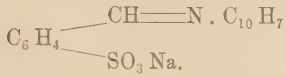
Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,1497 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 0,3338 Gramm CO_2 und 0,0646 Gramm H_2O.

0,2022 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 13,2 cm^3 N bei 24° und 744,6 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{19}H_{13}N_2SO_3Na$:
C	60,72 %	60,96 %
H	4,74 -	4,01 -
N	7,21 -	7,48 -

Natriumsalz des Benzilidensulfosäure-α-Naphtylamins.



In einem Kolben, der mit einem aufsteigenden Kühler und einem Tropftrichter verbunden ist, wird eine Lösung von einem Theil α-Naphtylamin in 10 Theilen Wasser zum Sieden gebracht.

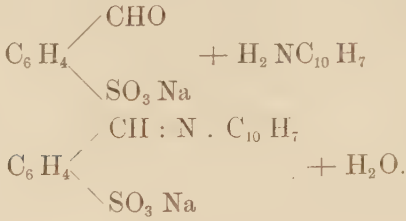
In die siedende Lösung wird allmählich aus dem Tropftrichter die wässerige Lösung von zwei Theilen Benzaldehydsulfosaurem Natron in 10 Theilen Wasser zufliessen gelassen.

Die Reaktionsflüssigkeit, welche zuerst eine licht-, dann dunkelgelbe, schliesslich braune Färbung annimmt, wird nach ungefähr einstündigem Sieden filtrirt und stark eingedampft.

Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich das Condensationsprodukt in gelben krystallinischen Flocken ab, die von der Mutterlauge durch Absaugen befreit, zuerst mit absolutem, dann gewöhnlichem Alkohol ausgewaschen wurden.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet das auf beschriebene Art gewonnene Produkt schöne lange, schwachgelb gefärbte, prismatische Krystallnadeln, welche in Wasser sehr leicht, dagegen in absolutem Alkohol und in Aether unlöslich sind.

Die Reaktion verläuft folgendermassen:



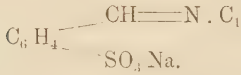
Die Analyse gab folgende Werthe:

0,2354 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 0,5254 Gramm CO_2 und 0,0904 Gramm H_2O.

0,2034 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 7,6 cm^3 N bei 23° und 753,3 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{12}NSO_3Na$:
C	60,83%	61,26%
H	4,24 -	3,60 -
N	4,19 -	4,20 -

Dinatriumsalz der Benzylidensulfosäure-Naphtionsäure.

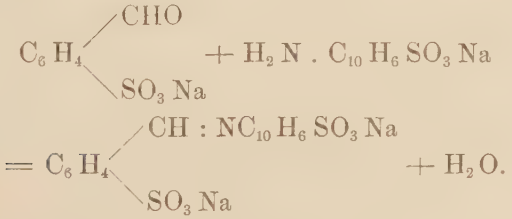


Gleiche Gewichtstheile von α-Naphtylaminsulfosaurem Natron und Benzaldehydsulfosaurem Natron werden innig gemengt und in der ungefähr fünffachen Menge Wasser aufgelöst.

Die Lösung wird am Rückflusskühler eine Stunde im schwachen Sieden erhalten, filtrirt und das klare Filtrat auf dem Wasserbade stark eingeengt.

Das Condensationsprodukt scheidet sich dabei in undeutlich ausgebildeten Krystallen ab und wird, um analysenreine Substanz zu erhalten, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung erhält man so in schönen weissen, spitzen Krystallnadeln, welche in Wasser ziemlich leicht löslich sind, mässig in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol und in Aether:



Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,1789 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 0,3112 Gramm CO_2 und 0,0476 Gramm H_2O.

0,2108 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 6,4 cm^3 N bei 24° und 751,3 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{17}H_{11}S_2O_6NNa_2$:
C	46,84%	46,94%
H	2,91 -	2,52 -
N	3,38 -	3,21 -

Natriumsalz des Dibenzyliden-sulfosäure-p-Phenylen-Diamins.

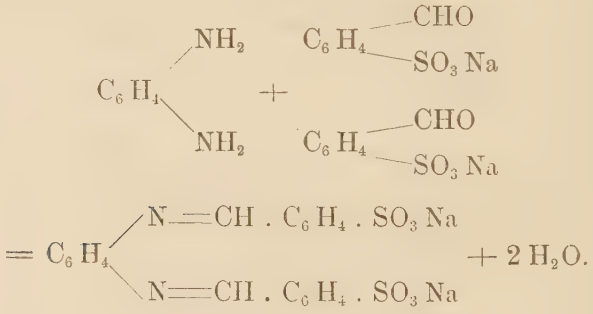
$$p\text{—}C_6H_4(N{=}CH\,.\,C_6H_4SO_3Na)_2.$$

Etwas mehr als die berechnete Menge p-Phenylendiamin wurde unter Rückfluss in siedendem Alkohol gelöst und hierzu die berechnete Menge Benzaldehydsulfosaures Natron zugegeben.

Es ist dabei zu beachten, dass keine Ausscheidung von verändertem p-Phenylendiamin erfolgt. Im anderen Falle muss dasselbe durch erneuten Alkoholzusatz wieder in Reaktion gebracht werden.

Nach circa einstündigem Erhitzen wurde das Reaktionsgemisch stark eingedampft, mit Alkohol versetzt und der schmutziggelbe Krystallbrei aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Man erhält so die neue Verbindung in grossen, schwach gelbgefärbten Krystallnadeln, die in Wasser ziemlich leicht, in absolutem Alkohol und Aether unlöslich sind:



Erhalten wurden folgende Werthe:

0,1996 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben:
0,3595 Gramm CO_2 und
0,0552 Gramm H_2O,

0,2002 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 11,4 cm^3 N bei 26° und 744,2 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{20}H_{12}N_2S_2O_6Na_2$
C	49,09 %	49,18 %
H	3,05 -	2,86 -
N	6,22 -	5,73 -

Natriumsalz des Benzyliden-sulfosäure-m-p-toluylendiamins.

Die berechneten Mengen Orthotoluylendiaminchlorhydrat und Benzaldehydsulfosaures Natron werden in wenig Wasser gelöst, die Lösungen in der Kälte zusammengegeben und hierzu die berechnete Menge Natriumacetat zugefügt.

Die Flüssigkeit wird anfangs schwach erwärmt, später jedoch ungefähr $1^1/_2$ Stunden im Sieden gehalten.

Die nach Filtration und Einengen concentrirte Reaktionsflüssigkeit scheidet beim Erkalten und besonders beim Hinzufügen von Alkohol das Conden-

sationsprodukt als krystallinisches fleischfarbenes Pulver ab.

Um die Verbindung analysenrein zu erhalten, wurde sie in verdünnter Salzsäure aufgelöst und mit Ammoniak wieder gefällt. Das so gewonnene Produkt ist in Wasser und verdünntem Alkohol sehr schwer löslich, unlöslich in absolutem Alkohol, leicht löslich in verdünnter Salzsäure.

Die Analyse gab folgende Werthe:

0,2391 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 0,4734 Gramm CO_2 und 0,1053 Gramm H_2O.

0,1688 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 13,1 cm^3 N bei 21° und 740,8 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_2SO_3Na$:
C	53,99 %	53,84 %
H	4,89 -	4,16 -
N	8,64 -	8,97 -

Des Ferneren wurde versucht, Benzaldehydsulfosäure mit Benzidin zu condensiren. Die Versuche verliefen nicht in gewünschter Weise, da stets nur gallertartige, unkrystallisirbare Verbindungen entstanden.

Sulfozimmtsäure.

$SO_3H.C_6H_4.CH=CH.COOH.$

Die in neuerer Zeit von Liebermann veröffentlichten Arbeiten über Zimmtsäuren gaben die Veranlassung, die Benzaldehydsulfosäure auch in dieser Richtung zu untersuchen.

Die Sulfozimmtsäure wurde zuerst von Herzog[2]) durch direkte Sulfurirung der Zimmtsäure nach unten näher beschriebenen Verfahren dargestellt.

60 Gewichtstheile Zimmtsäure werden in kleinen Portionen in 200 Theilen rauchende Schwefelsäure (von 20 % Anhydrid) eingetragen, dann das fünffache Volumen Wasser zugefügt und die Lösung so lange mit kohlensaurem Baryt neutralisirt, bis mit Chlorbarium kein Niederschlag mehr entsteht.

Aus der Flüssigkeit wird dann aller Baryt durch Schwefelsäure gefällt, die eine Hälfte der Lösung mit Baryt neutralisirt und die andere Hälfte der Lösung zugefügt.

Es krystallisirt zunächst das saure Baryumsalz der p-Sulfozimmtsäure aus, während das Salz der Metasäure in Lösung bleibt[3]).

Ich gewann die Sulfozimmtsäure nach dem von Tiemann und Herzfeld[4]) modificirten Perkin'schen Verfahren zur Darstellung ungesättigter aromatischer

[2]) Journ. f. prakt. Chem. 29. 51.

[3]) Rudnew, Ann. d. Chem. 173, 8.

[4]) Ber. d. chem. Ges. 10. 68.

Säuren, durch Condensation von Aldehyden mit den Natriumsalzen der entsprechenden Säuren.

6 Theile Benzaldehydsulfosaures Baryum werden mit 3 Theilen entwässertem Natriumacetat innig gemengt, dazu 10 Theile Essigsäureanhydrid zugefügt.

Das Gemisch wird zuerst ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und später mit freier Flamme, oder im Oelbade circa 8—9 Stunden kräftig am aufsteigenden Kühler gekocht.

Nach dem Erkalten der Reaktionsmasse fügt man die zur Fällung des Baryts und Umwandlung des essigsauren Natrons in das schwefelsaure Salz nothwendige Menge verdünnte Schwefelsäure hinzu.

Das noch unveränderte Essigsäureanhydrid, sowie die freie Essigsäure werden mit Wasserdampf so lange übergetrieben, bis das Destillat keine saure Reaktion mehr zeigt.

Die übrig gebliebene, hellgelb gefärbte, filtrirte, klare Flüssigkeit wird vollständig eingedampft, der Rückstand mit vollkommen absolutem Alkohol ausgezogen.

Diese letztere Operation geschieht in einem Extraktionsapparat, da durch das blosse Ausziehen und Auskochen des Rückstandes, der Alkohol Wasser anzieht und hierdurch Glaubersatz das Endprodukt verunreinigt.

Aus der alkoholischen Lösung der freien Säure wurde, nachdem der Alkohol wieder entfernt, mit kohlensaurem Baryt das Baryumsalz dargestellt und

dasselbe aus verdünntem Alkohol zur Analyse umkrystallisirt.

Das Sulfozimmtsaure Barium bildet kleine, weisse Krystallwarzen, die in Wasser ziemlich leicht, in Alkohol jedoch schwer löslich sind.

Die Condensation vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{cases}CHO\\SO_3H\end{cases} + (C_2H_3O)_2O + CH_3CO_2Na$$
$$= C_6H_4\begin{cases}CH:CH\,.\,CO_2Na\\SO_3H\end{cases} + 2\,CH_3CO_2H.$$

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2243 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben: 0,2992 Gramm CO_2 und 0,0553 Gramm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_9H_7O_5Sba$:
C	36,37 %	36,54 %
H	2,71 -	2,36 -

Benzildisulfosäure.

$$\begin{array}{l}CO\text{ —— }C_6H_4\text{ —— }SO_3H\\|\\CO\text{ —— }C_6H_4\text{ —— }SO_3H.\end{array}$$

Durch Einwirkung von Cyankalium auf Benzaldehyd erhielten bekanntlich Liebig und Wöhler[5]) das Oxyphenylbenzylketon oder Benzoïn.

[5]) Ann. d. Chem. 3. 276.

Zincke[6]) gewann dieses Polymerisationsprodukt durch Erhitzen von 200 Theilen blausäurefreien Benzaldehyd mit 20 Theilen Cyankalium (von 95—98 %) und 800 Theilen 50 procentigem Alkohol.

Laurent[7]) oxydirte dasselbe durch Chlor, Zinin[8]) durch Salpetersäure zu Benzil.

Dieses für den Benzaldehyd charakteristische Verhalten liess bei der Aldehydsulfosäure eine Analogie erwarten.

Man erhält in der That nach weiter unten beschriebenem Verfahren Benzoïndisulfosäure und Benzildisulfosäure, jedoch in geringer Ausbeute, da das Isoliren beider Verbindungen, wegen der misslichen Lösungsverhältnisse eine äusserst schwierige und mühsame Arbeit ist.

30 Theile fein gepulvertes und trockenes Benzaldehydsulfosaures Barium werden unter Erwärmen in 150 Theilen Alkohol von 50—55 Procent gelöst und in die kochende Flüssigkeit eine Lösung von 5 Theilen Cyankalium in 15 Theilen Wasser durch den Kühler sehr vorsichtig und langsam zugefügt.

Nach ungefähr $1/_2$stündigem Erhitzen bei Siedetemperatur des Wassers, wird von dem in geringer Menge sich ausgeschiedenen erdartig aussehenden Niederschlag abgesaugt und das klare Filtrat ungefähr 4—5 Stunden am besten im Oelbade gekocht.

---

[6]) Ann. d. Chem. 198. 151.

[7]) Ann. d. Chem. 17. 91.

[8]) Ann. d. Chem. 34. 188.

Die Flüssigkeit scheidet nach dem Erkalten wieder geringe Mengen eines erdartig aussehenden Niederschlages aus, von dem abermals filtrirt und das Filtrat auf dem Wasserbade vollständig eingedampft wird.

Der erhaltene gelbbraune weiche Rückstand, zuerst mit kaltem gewöhnlichen Alkohol verrieben, wird heller und erstarrt schliesslich vollständig zu einer harten krümeligen Substanz.

Zur völligen Entfernung des Cyankaliums kocht man den Rückstand wiederholt mit 80—85procentigem Alkohol aus, löst ihn schliesslich in einigen Tropfen Wasser und schüttet diese wässerige Lösung in das ungefähr 50fache Volumen absoluten Alkohol.

Das Reaktionsprodukt fällt alsdann als lichtgelbe, flockige, voluminöse Masse aus, welche, da sie ausserordentlich leicht zerfliesst, rasch abgesaugt, mit absolutem Alkohol ausgewaschen, auf Porzellan ausgebreitet und im Vacuum getrocknet wird.

Die auf beschriebene Methode erhaltene Benzoïndisulfosäure bildet ein lichtgelbes, amorphes Pulver, welches schon durch eine Spur Wasser in Lösung geht und selbst in starkem Alkohol löslich ist.

Die Benzoïndisulfosäure ist wenig charakteristisch und zur Analyse nicht geeignet. Für letzteren Zweck wurde sie deshalb direkt in die Benzildisulfosäure übergeführt.

Diese Verbindung gewinnt man, wenn man einen Theil Benzoïndisulfosäure mit 4—5 Theilen Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,48 unter Umrühren vorsichtig überschüttet, die anfangs stürmische Reaktion

vorübergehen lässt und erst dann das Gemisch bei Wasserbadtemperatur gegen 2 Stunden der weiteren Oxydation unterwirft.

Das Ende der Oxydation ist daran zu erkennen, dass das Reaktionsgemenge nicht mehr schäumt und die Gasentwicklung aufhört.

Die überschüssige Salpetersäure wird nun zuerst auf dem Wasserbade, zuletzt im Vacuum über Natronkalk verjagt.

Zur Entfernung des salpetersauren Baryts wird der Rückstand in wenig Wasser gelöst und mit starkem Alkohol versetzt, vom ausgeschiedenen Salz abfiltrirt, das Filtrat eingedampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und von dem noch eventuell ausgefallenen schwefelsauren Baryt abfiltrirt.

Aus der so erhaltenen schwach gelb gefärbten Lösung der freien Benzildisulfosäure wird mittels kohlensaurem Baryt das Bariumsalz dargestellt.

Dasselbe bildet ein farbloses, krystallinisches, ziemlich hygroskopisches Pulver, das sich in Wasser und verdünntem Alkohol äusserst leicht auflöst, selbst in absolutem Alkohol in geringer Menge löslich, aber in Aether unlöslich ist.

0,3762 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben:

0,4568 Gramm CO_2 und
0,0724 Gramm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $CO(-C_6H_4-SO_3)_2Ba$:
C	33,09 %	33,26 %
H	2,13 -	1,58 -

Bei genauer Vergleichung dieser gefundenen Zahlen mit denjenigen meiner Ausgangssubstanz, zeigte sich eine auffallende Uebereinstimmung, so dass die Annahme, der analysirte Körper sei unverändertes benzaldehydsulfosaures Barium, nicht ausgeschlossen war.

Diese Annahme gewann noch mehr Wahrscheinlichkeit durch das Versagen der von Liebermann und Homeyer[9]) für das Benzil angegebenen Reaktion mit alkoholischem Kali (Violettfärbung).

Zur Hebung aller Zweifel wurde daher das auf angegebene Weise erhaltene Reaktionsprodukt einer genaueren Untersuchung unterworfen.

Es zeigten sich dabei vorerst deutliche Unterschiede in den Löslichkeitsverhältnissen der Bariumsalze der in Betracht kommenden Verbindungen.

Während das Bariumsalz der Aldehydsulfosäure in Wasser mässig, in verdünntem Alkohol ziemlich schwer, in absolutem Alkohol jedoch unlöslich ist, löst sich das Bariumsalz der Benzildisulfosäure in den zuerst angeführten Lösungsmitteln äusserst leicht, in absolutem Alkohol mässig auf.

---

[9]) Ber. d. chem. Ges. 12. 1975.

Diese Unterschiede waren für die Verschiedenheit der vorliegenden Verbindungen noch nicht beweisend und wurde deshalb ihr Verhalten zu Phenylhydrazin geprüft.

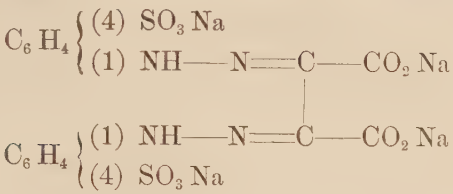
Wie schon früher ausgeführt, reagirt Benzaldehydsulfosäure, oder ein Salz derselben, mit Phenylhydrazin unter Bildung eines farblosen, in heissem Wasser mässig löslichen Hydrazons.

Wird zu der fraglichen Benzildisulfosäure, oder ihrem Salz, Phenylhydrazin in schwach essigsaurer Lösung zugefügt, so zeigt sich schon in der Kälte eine schöne, gelbe Färbung der Flüssigkeit, welche nur kurze Zeit erhitzt, dann dunkelbraungelb erscheint und bei starkem Einengen und Abkühlen keine Spur eines krystallisirten Körpers ausscheidet.

Das erhaltene Produkt ist ein Farbstoff, welcher thierische Wolle und Seide im saurem Bade sehr intensiv dunkelgelb färbt, der sowohl von Säuren, wie auch von Alkalien nicht im Geringsten angegriffen wird und selbst bei viele Monate andauernder Bestrahlung durch die Sonne sich als äusserst lichtecht erweist.

Wegen seiner allzugrossen Löslichkeit konnte der Farbstoff, der sich wohl aussalzen liess, nicht in analysenfähigem Zustande gebracht werden, doch ist es wahrscheinlich, dass er dem von Ziegler, durch Condensation von 2 Molekülen Phenylhydrazin-p-Sulfosäure mit 1 Molekül Dioxyweinsäure erhaltenen

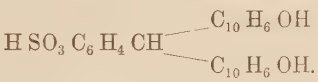
und technisch wichtigen Farbstoff, dem Tartrazin[10])



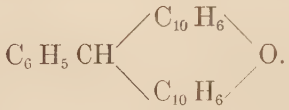
analog constituirt ist.

Es sei ausserdem noch bemerkt, dass nach einem bereits erloschenen Patent R. Meyer[11]) ein meinem Farbstoff Isomeres, durch Condensation von Phenylhydrazinsulfosäuren mit Benzil erhalten hat. Durch alle diese Reaktionen glaube ich deshalb zur Genüge bewiesen zu haben, dass die untersuchte Substanz die gewünschte Benzildisulfosäure ist.

Di-α-naphtol-benziliden-Sulfosäure.



Durch Condensation von Benzaldehyd mit β-Naphtol erhielt Claisen[12]) das Benzal-β-Dinaphtyloxyd:



[10]) Deutsches Reichspatent No. 34294.

[11]) Deutsches Reichsdatent No. 45272.

[12]) Ann. d. Chem. 237. 265.

Nach seinen Angaben ist diese Verbindung am leichtesten zu erhalten, wenn man 14,4 Theile β-Naphtol, 5,3 Theile Benzaldehyd und 12 Theile Eisessig in geschlossenen Röhren mehrere Tage auf 200° erhitzt.

Eine viel schneller zum Ziel führende Darstellungsweise dieses Körpers besteht darin, dass man 2 Moleküle β-Naphtol, 1 Molekül Benzaldehyd in der ungefähr doppelten Gewichtsmenge Eisessig auflöst, dazu einige Tropfen Schwefelsäure oder Salzsäure zufügt und auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt.

Das auf beide, von demselben Chemiker angegebenen Methoden erhaltene Produkt bildet farblose Prismen oder Täfelchen, die zwischen 189—190° schmelzen.

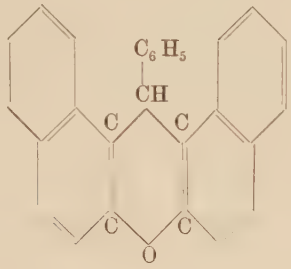
Nach Claisen verläuft die Reaktion wie folgt:

Der Aldehydsauerstoff greift in 2 Moleküle β-Naphtol ein und bildet, mit den 2 zu der Hydroxylgruppe in Orthostellung stehenden Wasserstoffatomen, Wasser.

Dieser Vorgang entspricht also genau der von O. Fischer gefundenen Condensation von Benzaldehyd und Anilin zu Benzaldianilin oder Diamidotriphenylmethan.

Gleichzeitig erfolgt aber aus 2 Hydroxylgruppen nochmals Wasserabspaltung unter Bildung eines inneren Anhydrides.

Claisen giebt demnach seiner Verbindung folgende Constitution:



Nach mir zugegangenen Privatmittheilungen von Herrn Dr. E. Täuber, Assistent am organischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Berlin, wurden von demselben früher ähnliche Condensationsversuche mit Benzaldehyd und α-Naphtol angestellt, die jedoch nicht den gewünschten Erfolg hatten.

Werden 2 Moleküle α-Naphtol und 1 Molekül Benzaldehyd in Eisessiglösung, unter Zusatz von etwas Mineralsäure auf ungefähr 100^0 $1^1/_2$—2 Stunden erwärmt, die dunkelbraun gefärbte Flüssigkeit in Wasser geschüttet, so resultirt ein in Wasser untersinkendes und unlösliches, weiches, zähes, harziges Condensationsprodukt.

Es war nun zu erwarten, dass bei Anwendung der Sulfosäure ein fassbares und wasserlösliches Produkt zu erhalten ist und hat der Versuch die Annahme bestätigt.

10 Theile benzaldehydsulfosaures Barium und 11 Theile α-Naphtol werden in sehr fein vertheiltem

Zustande innig gemengt und in 60—70 Theilen wasserfreiem Eisessig aufgelöst.

Die Lösung wird zuerst auf ungefähr 50° erwärmt und erst dann unter kräftigem Umschwenken 9 Theile 25procentiger Salzsäure zugegeben.

Das Gemisch wird nun bei sorgfältiger Abhaltung aller Feuchtigkeit 7 Stunden auf 100° erwärmt.

Die Flüssigkeit nimmt alsbald eine bernsteingelbe Färbung an, wird später dunkler, schliesslich schwarzbraun und sehr dickflüssig.

Nach ungefähr 4stündigem Erwärmen, sowie am Ende der Reaktion wird noch etwas Salzsäure zugefügt und zum Schlusse das vollständig erkaltete Produkt von dem ausgeschiedenen Chlorbarium abgesaugt.

Zur vollständigen Entfernung des Bariumsalzes und der Essigsäure wird etwas verdünnte Schwefelsäure zugegeben, darauf überhitzter Wasserdampf so lange eingeleitet, bis das abgetriebene Destillat keine saure Reaktion mehr zeigt.

Die auf angegebene Weise vom Baryt und der Essigsäure befreite klare Lösung, wird zur Entfernung des noch unveränderten α-Naphtols mit Aether öfters ausgeschüttelt, der Aether verjagt und zur vollständigen Reinigung die Flüssigkeit mit 50 Theilen reiner Thierkohle gegen 2 Stunden gekocht.

Die so gewonnene freie Di-α-naphtol-benzilidensulfosäure lässt sich schlecht isoliren, ausserdem scheint eine Zersetzung der wässerigen Lösung durch längeres Erhitzen stattzufinden.

Deshalb wurde mit kohlensaurem Baryt zuerst das Bariumsalz dargestellt und diese Salzlösung mit der oben angegebenen Menge reiner Thierkohle so lange gekocht, bis die Flüssigkeit nicht mehr opalisirt.

Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet das Bariumsalz kleine undeutliche graugefärbte Krystalle, die in Alkalien und Wasser sehr leicht löslich, schwieriger in verdünntem Alkohol, unlöslich in absolutem Alkohol sind:

0,1644 Gramm Substanz getrocknet bei 110° gaben:

0,3735 Gramm CO_2 und
0,0564 Gramm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{54} H_{38} O_{10} S_2 Ba$:
C	61,92%	61,89%
H	3,77 -	3,62 -

Die Di-α-naphtol-benziliden-Sulfosäure ist die Stammsubstanz einer ganzen Reihe verschieden nuancirter rother Azofarbstoffe.

Zum Beispiel erhielt ich beim Zusammenkuppeln von 1 Molekül dieser Säure oder ihres Salzes, in Sodalösung, mit 2 Molekülen Diazobenzolsulfosäure, schon in der Kälte einen rothgelben Farbstoff, der nur kurze Zeit erwärmt, ein ziemlich bedeutendes Tingirungsvermögen besitzt, dann thierische Wolle und Seide im sauren Bade intensiv färbt und der

sowohl gegen Alkalien, Säuren als auch gegen Licht sich als äusserst beständig erweist.

Ferner entstand nach analogem Verfahren bei der Vereinigung vorliegender Säure mit diazotirter α-Naphtylaminsulfosäure ein äusserst intensiv bordeauroth färbender Farbstoff.

Ferner mit diazotirter Benzidindisulfosäure ein braunrother Farbstoff von nicht allzu grossen tingirenden Eigenschaften, der aber neben thierischer Wolle und Seide auch Baumwollgewebe und zwar im neutralen Bade färbt.

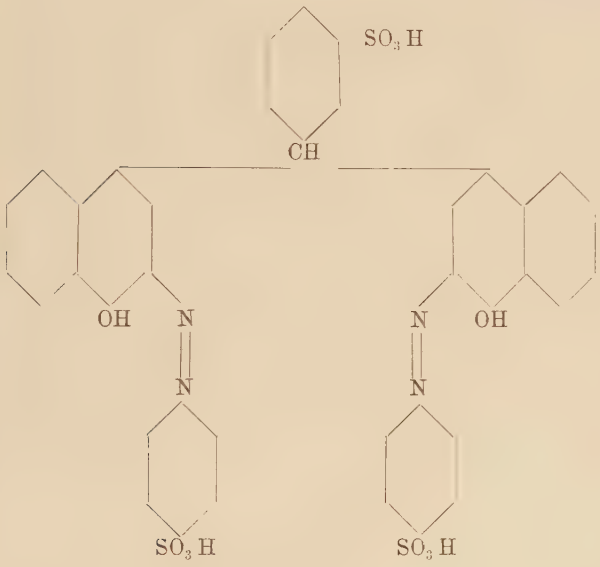
Dagegen lieferte diazotirtes α-Naphtylamin und Benzidin, sowie diazotirte Benzidinmonosulfosäure unlösliche Verbindungen.

Bekanntlich tritt bei der Bildung solcher Azofarbstoffe die Azogruppe, wenn möglich stets in Parastellung zur Hydroxylgruppe.

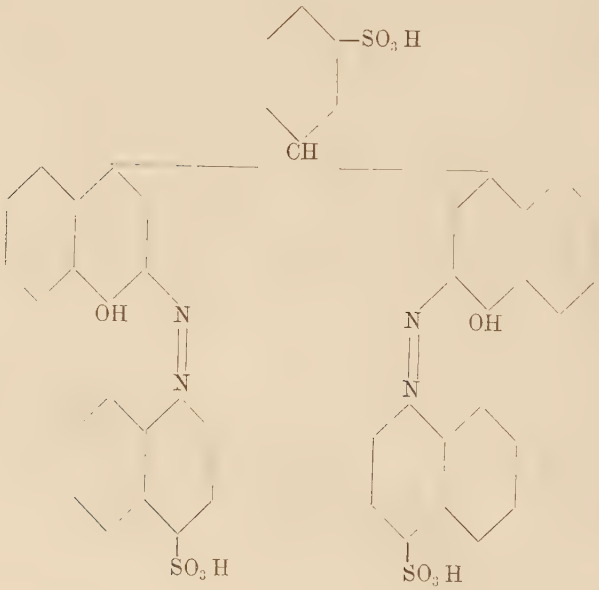
Ist diese Stelle wie bei vorliegenden Fällen besetzt, in Orthostellung.

Demnach ist es wahrscheinlich, dass die von mir erhaltenen Farbstoffe, welche sich wegen allzu grosser Löslichkeit nicht in analysenfähigen Zustand bringen liessen, folgende Constistution besitzen.

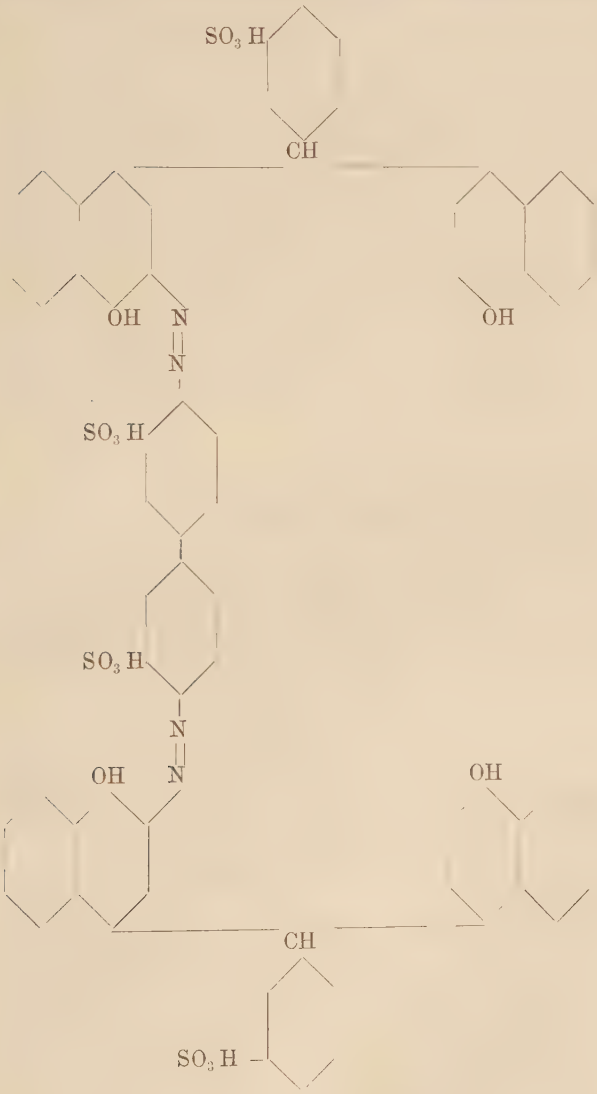
Farbstoff aus 1 Molekül Di-α-naphtol-benzilidensulfosäure und 2 Molekülen Diazobenzolsulfosäure.



Farbstoff aus 1 Molekül Di-α-naphtol-benzilidensulfosäure und 2 Molekülen diazotirter α-Naphtyl aminsulfosäure.



Farbstoff aus 2 Molekülen Di-α-naphtol-benzilidensulfosäure und 1 Molekül diazotirter Benzidindisulfosäure.



Nachdem ich so bewiesen, dass auch die Benzaldehydsulfosäure die für den Aldehyd selbst typischen Reaktionen zeigt, beschreibe ich im Folgenden ihre charakteristischen Unterschiede von ihrer Muttersubstanz.

Es war von Interesse, ob durch Nitrirung derselben eine Orthonitrobenzaldehydsulfosäure entstände und ob dieselbe dann nach der Baeyer'schen Reaktion durch Condensation mit Aceton und Alkali zu einer Indigosulfosäure führen würde.

Allein alle weiter unten dargelegten Versuche führten nicht zum gewünschten Resultate, indem immer, wie ich auch das Verfahren modificirte, Sulfobenzoesäure entstand.

Nitrirversuche.

Ein Theil freie Benzaldehydsulfosäure mit 5 Theilen starker Salpetersäure wurden im Luftbade auf 100° erwärmt. Bei ungefähr 50° löste sich die Säure auf, dann verflüchtete sich die Salpetersäure unter vollständiger Verkohlung der Substanz.

Darauf wurde mit denselben Mengen die Nitrirung bei 90—95° versucht. Ich erhielt eine stickstofffreie Substanz, die Sulfobenzoesäure, deren Identität und Stellung zur Carboxylgruppe ich noch besonders bewiesen habe.

Darauf wurde im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure auf 80—90° erwärmt.

Ferner wurde die Nitrirung in schwefelsaurer

Lösung mit Salpeter versucht und als dieses Verfahren nicht zum Ziele führte, die Sulfosäure mit starker Salpetersäure im eingeschlossenen Rohr auf 220° erhitzt, wobei jedoch wieder Oxydation stattfand.

Des weiteren zeigte die Sulfosäure einen charakteristischen Unterschied vom Aldehyd bei der Behandlung mit Ammoniak.

Bekanntlich entsteht hierbei aus letzterem das Hydrobenzamid: $(C_6H_5CH)_3N_2$.

Bei der Sulfosäure hingegen konnte ich trotz wiederholter, verschieden modificirter Versuche keine Einwirkung beobachten.

Einen weiteren Unterschied zeigte die Säure bei der Oxydation.

Während Benzaldehyd schon durch den Sauerstoff der Luft in Benzoesäure übergeführt wird, zeigen nachstehende Versuche, dass die Säure vollständig luftbeständig ist und zu ihrer Oxydation stärkerer Oxydationsmittel bedarf.

10 Gramm freie Benzaldehydsulfosäure wurden in 50 ccm Wasser gelöst und diese Lösung 2 Wochen in einem offenen Gefässe stehen gelassen.

Als nach dieser Zeit Oxydation nicht bemerkt werden konnte, wurde durch die kalte Lösung ein von Säuredämpfen befreiter Luftstrom 36 Stunden lang eingeleitet; zum Schlusse unter Erwärmen auf 90 bis 95°.

In keinem Falle konnte Oxydation wahrgenommen werden.

Kaliumpermanganat oxydirt die schwach alkalisch

gemachte Lösung der Säure in der Kälte sehr schwer, dagegen beim Erwärmen ziemlich leicht.

Da Versuche, durch Behandlung der Benzaldehydsulfosäure mit Luft, in ähnlicher Weise zu Benzoësulfosäure zu gelangen, wie dies vom Benzaldehyd zur Benzoësäure leicht geschieht, dadurch scheiterten, dass die Substanz unverändert blieb, wurde auf die schon früher angeführte Reaktion der Salpetersäure gegen Benzaldehydsulfosäure zurückgegriffen.

Wird zu einem Theil Benzaldehydsulfosäure 4—5 Theile starke Salpetersäure bei 35—40° langsam zugefügt, nach einiger Zeit auf dem Wasserbade stärker erwärmt, so erstarrt das Gemisch zu einem ziemlich festen Brei, der zuerst auf Porzellan ausgebreitet und später im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure so lange getrocknet wurde, bis sich keine Salpetersäure mehr nachweisen liess.

Aus der mit verdünntem Alkohol gereinigten Masse wurde das Bariumsalz dargestellt.

Die Analyse desselben zeigt, dass bei der Oxydation Sulfobenzoësäure entstanden ist.

0,4859 Gramm lufttrocken gemachte Substanz gaben: 0,5342 Gramm CO_2 und 0,1053 Gramm H_2O.

	Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{10}O_{10}S_2Ba$:
C	29,96%	30,05%
H	2,38 -	1,78 -

Die Sulfobenzoësäure bildet im reinen Zustande eine farblose, an feuchter Luft zerfliessliche Masse, welche in trockener Luft wieder zu kleinen farblosen Nadeln erstarrt, wie dies für die m-Sulfobenzoësäure angegeben ist[13]).

Da es für vorliegende Arbeit von besonderer Wichtigkeit war, die Stellung der Sulfogruppe in der Benzaldehydsulfosäure sicher zu fixiren, wurde ausgehend von der Sulfobenzoësäure versucht, zu bereits bekannten und wohl charakterisirten Verbindungen hinüber zu gelangen.

Zu diesem Zwecke wurde 1 Molekül vollkommen trockene Sulfobenzoësäure mit 4 Molekülen Phosphorpentachlorid in Reaktion gebracht.

Dieselbe tritt schon in der Kälte ein und wurde nach einiger Zeit durch Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt.

Das vom Phosphoroxychlorid durch Destillation im Vacuum bei 100° befreite Säurechlorid bildet ein dickes bernsteingelbes Oel, welches weiter mit Ammoniak behandelt wurde.

Lässt man starkes Ammoniak unter Kühlung auf dieses Chlorid einwirken und erwärmt schliesslich auf dem Wasserbade, so erhält man beim Eindampfen der Lösung eine braune Masse, die mehrmals mit gewöhnlichem Alkohol verrieben, aus Wasser umkrystallisirt, schöne, grosse, glasglänzende Prismen lieferte, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren.

---

[13]) Mitscherlich, Pogg. Ann. 32. 227.

0,2542 Gramm Substanz getrocknet bei 100° gaben:

0,3932 Gramm CO_2 und

0,0951 Gramm H_2O.

0,3937 Gramm Substanz getrocknet bei 100° gaben: 44,5 cm^3 N bei 14° und 770,1 mm Barometerstand.

	Gefunden:	Berechnet für $C_6H_4\begin{matrix}CO_2 . NH_2\\ CO . NH_2\end{matrix}$
C	42,17 %	42,00 %
H	4,13 -	4,00 -
N	13,52 -	14,00 -

Die Substanz schmilzt zwischen 169—170°, ist in der Kälte in Wasser und Alkohol schwer, in der Wärme leicht löslich.

Alle diese Eigenschaften kommen dem von Limpricht und von Uslar dargestellten m-Sulfobenzamid zu[14]).

Aus diesen Kennzeichen und denen der Sulfobenzoesäure ist zu ersehen, dass sich die Sulfogruppe in Metastellung zur Carboxylgruppe befindet und dass daher die Benzaldehydmonosulfosäure eine Metasäure ist.

[14]) Ann. d. Chem. 102. 253.

Vorliegende Untersuchungen wurden im organisch-chemischen Laboratorium der Königlichen Technischen Hochschule zu Berlin auf Anregung und unter Leitung des Herrn Professor Dr. C. Liebermann ausgeführt.

Demselben, sowie seinem Assistenten Herrn Bistrzycki sage ich für das Wohlwollen, welches sie mir während meiner Studienzeit bewiesen, meinen besten Dank.

Besonders verpflichtet fühle ich mich noch dem Herrn Dr. E. Täuber für die liebenswürdige Unterstützung und die werthvollen Rathschläge, die mir derselbe bei der Ausführung der Arbeit in reichem Maasse hat zu Theil werden lassen.